- (8) I. Epelboin, M. Keddarn, O.R. Mattos and H. Takenouti : Corros. Sci., **19**(1979), 1105.
- (9) I. Epelboin, M. Keddarn, O.R. Mattos and H. Takenouti : 7th International Congress on Metallic Corrosion, Rio de Janeiro, October 1978 ; Proceedings, P.1977, Abraco, Rio de Janeiro, (1979).
- (10) H. Schweickert, W.J. Lorenz and H. Friedburg : J. Electrochem. Soc., **127**(1980), 1693.
- (11) 杉本克久, 細谷敏三 : 腐食防食協会, 1982 春期学術講演大会講演予稿集, (1982), 1.
- (12) W.J. Friend : *Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys*, John Wiley & Sons, New York, (1980), 136.
- (13) R.D. Armstrong, M.F. Bell and A.A. Metcalfe : J. Electroanal. Chem., **77**(1977), 287.
- (14) C. Gabrielli : 文献 (1), 3.
- (15) I. Epelboin, M. Keddarn and J. C. Lestrade : Faraday Disc. Chem. Soc., **56**(1974), 264.
- (16) R.D. Armstrong, R.E. Firman and H.R. Thirsk : *ibid.*, **56**(1974), 244.
- (17) R.D. Armstrong : J. Electroanal. Chem., **34**(1972), 387.
- (18) T. Dickinson, A.F. Povey and P.M.A. Sherwood : J.C.S. Faraday Trans. I, **73**(1977), 327.
- (19) I. Epelboin, M. Keddarn and H. Takenouti : J. Appl. Electrochem., **2**(1974), 71.
- (20) W.J. Lorenz and F. Mansfeld : Corros. Sci., **21**(1981), 647.
- (21) I. Epelboin, M. Jousellin and R. Wiart : J. Electroanal. Chem., **101**(1979), 281.
- (22) J. Bressan and R. Wiart : J. Appl. Electrochem., **9**(1979), 615.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 12 号 (1982) 1163-1167

超強力マルエージ鋼の水素ガス脆性におよぼす イオンプレーティングによる Al 被覆の影響

中 沢 興 三* 福 富 勝 夫* 河 部 義 邦*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 12 (1982), pp. 1163-1167

Effect of Ion-Plated Aluminum Coating on Hydrogen Gas Embrittlement of Ultrahigh Strength Maraging Steel

Kozo Nakazawa*, Masao Fukutomi* and Yoshikuni Kawabe*

In order to improve the susceptibility of ultrahigh strength maraging steel to hydrogen gas environment embrittlement, the effect of aluminum coating prepared by ion-plating on the susceptibility has been studied.

When ion-plating was carried out at a lower specimen temperature, a diffused layer between the coated layer and the steel that could be detected by EPMA was not formed, and the notch tensile strength of the coated specimen in hydrogen gas was higher than that of the steel itself, and the coated layer suppressed the hydrogen embrittlement.

When the specimen temperature was increased during ion-plating up to a high temperature at which the maraging steel was overaged, a thick diffused layer identified as intermetallic compounds of aluminum and the alloying elements of the steel was formed in the coated layer. This diffused layer was very brittle, so that many cracks were initiated at the coated layer in the early stage of loading both in hydrogen gas and in vacuum. The notch tensile strength in vacuum was not lowered by the existence of the cracks. However, that in hydrogen gas was extremely lower than that of the steel itself, and the existence of the coated layer promoted hydrogen embrittlement.

(Received June 21, 1982)

Keywords : hydrogen gas embrittlement, notch tensile strength, maraging steel, aluminum coating, ion-plating, diffused layer, fractography.

I. 結 言

周知のように、強度水準の高い鋼では水素を吸収して脆化しやすい。この水素は素材の製造履歴中、水素ガス環境中あるいは実際の大气中で使用時に腐食反応にともなって

鋼中に吸収され、脆化を生ずる。このような水素脆化の感受性は、吸収水素量、鋼の強度水準、微細組織、環境、温度、歪速度、感受性評価の試験方法等によって変化する。素材の脆化感受性の低減には、化学組成および組織の調整、設計および製造に際しての配慮などによるだけでは限

* 金属材料技術研究所筑波支所 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, Ibaraki)

界がある。このため実用に際しては、防食のために素材の表面酸化物を利用したり、ショットピーニングの適用あるいは Cd を被覆するなどの表面処理を施して、環境強度の改善をはかっている。

18Ni マルエージ鋼は、強度に対する靱性 (K_{Ic}) および耐応力腐食割れ (K_{ISCC}) の優れた超強力鋼である⁽¹⁾。このため、宇宙、海洋開発、航空機関係などの先端技術分野に用いられている。しかしさらに耐応力腐食割れを改善するために被覆法が検討されてきた⁽²⁾⁽³⁾。また一般に鋼の強度水準が高くなるほどその水素脆化感受性は高くなり、実用上問題となる。2740 MPa 級マルエージ鋼では、水素脆化感受性が著しく高く、常温低圧水素ガス環境下においても脆化を生じ、切欠強度は著しく低下する⁽⁴⁾。

本研究はこのような超強力マルエージ鋼の水素脆化を低減させ、環境強度の改善をはかるための被覆処理研究の一環として行ったものである。本報告は、水素透過性が小さいと考えられる Al⁽⁵⁾ を被覆材としてとりあげ、母材との密着性が優れているイオンプレーティングによる Al 被覆の効果について検討した結果である。

II. 実験方法

1. 試験片の作製

用いたマルエージ鋼は 2600 MPa の引張強さが得られる 18Ni-15Co-6.5Mo-1.1Ti 鋼⁽⁶⁾で、その化学組成を Table 1 に示す。この鋼は真空高周波溶解によって 18 kg インゴットに溶製後、30 mm 厚の板に鍛圧し、1473 K-86.4 ks (1200°C-24 h) の均質化熱処理を与えた。さらに熱間圧延により 10 mm 厚の板にした。細粒組織にするためおよび薄板にするために、冷間圧延→1133 K-3.6 ks (860°C-1 h) 溶体化→冷間圧延→1133 K-3.6 ks 溶体化の処理によって、旧オーステナイト粒径 8 μ m (ASTM No.10.6) の厚さ約 1.5 mm の薄板素材を得た。この素材より Fig.1 に示

Table 1 Chemical composition of the steel used (mass%).

Ni	Co	Mo	Ti	Al	Fe
18.04	15.00	6.43	1.09	0.062	Bal.

C, Si, Mn, P, S < 0.005

Fig.1 Shape and dimension (mm) of test specimens.

す薄板切欠引張試験片を作製した。その後、ステンレス鋼製袋に封入した後、ソルトバス中にて 773 K-14.4 ks (500°C-4 h) の時効処理を施した。時効処理によって試料表面に生じた酸化被膜は、0 番エメリー紙で除去した。つぎにアセトンで脱脂後、脱水素処理として 1.33×10^{-3} Pa (1×10^{-5} Torr) の真空中で 473 K-86.4 ks (200°C-24 h) のベーキング処理をし、次項に述べる被覆処理を施した。

2. 被覆処理

Al の被覆には、高周波励起型イオンプレーティング装置⁽⁷⁾を用いた。Al 素材はガス成分の少ない高純度 Al (99.999%, 真空冶金株式会社製, SAP-22) を使用した。15 g の Al ペレットを Ta 箔ライナーを用いた水冷銅のつぼに入れ、電子ビーム衝撃により熔融蒸発を行った。試験片を所定基板位置にセットした後、まず 2.67 Pa (2×10^{-2} Torr) の Ar ガス中、 -0.6 kV のバイアス電圧を試験片に印加し、電流 20~30 mA, 高周波電力 150 W で 600 s スパッターし、試験片表面を清浄にした。つづいて、電子ビーム出力 6 kV $\times$ (0.3~0.4) A, 高周波電力 ~200 W, バイアス電圧 DC-0.6 kV, 電流 10~50 mA の条件でイオンプレーティングを行った。その際、試験片と蒸発源の距離として 2 条件を選んだ。その距離を 190 mm にしかつ試料電流を小さくしてイオンプレーティング中の試験片の温度上昇を極力おさえた条件で被覆した試験片を A シリーズとした。一方、試験片-蒸発源距離を 140 mm とし、試験片の温度上昇が著しい条件で被覆した試験片を B シリーズとした。コーティングは蒸発粒子が基板面になるべく垂直に入射するように、試験片を回転治具により 90° づつ回転させ、板面および側面の計 4 方向から行った。被覆層の厚さは 0.05~10 μ m とし、おもに 5 μ m 厚の試験片を作製した。被覆層の厚さはイオンプレーティング前後の試験片の質量変化から計算によって求めた。コーティング時間は、5 μ m 厚のもので合計 1.2 ks (20 min) を要した。

3. 引張試験

引張試験には、真空中引張試験装置を備えたインストロン型引張試験機を用いて、すべて常温で行った。試験片をセットして装置内を 0.067 Pa (5×10^{-4} Torr) の真空中に引いた後、 $0.29 \sim 66.7$ kPa (2.2~500 Torr) の所定水素圧になるように純水素ガスを装置内に導入し、直ちに負荷を開始した。クロスヘッド速度は 1.7 μ m/s (0.1 mm/min) とした。なお引張負荷中は、破壊挙動観察のためアコースティックエミッション (AE) を測定した。

III. 実験結果および考察

1. 切欠引張強さ

Fig.2 は被覆なしの母材および Al 被覆材の切欠引張強さと水素ガス圧との関係を示したものである。図中、実験点の横に付記した数字は Al 被覆層の厚さ (μ m) である。

Fig.2 Notch tensile strength of both specimens with and without Al coatings. The thickness of coated layer (μm) of the specimens is shown on the right side of the symbols. Notch tensile strength of overaged specimens without coatings is shown.

母材の切欠引張強さは真空中で約 2800 MPa である。水素雰囲気中での切欠引張強さは 0.667 kPa (5 Torr) 以下の水素ガス圧では真空中の強度と同じで脆化はないが、2.67 kPa (20 Torr) 以上では著しい脆化を示す。切欠引張強さは 2.67 kPa で急に低下し、それ以上の水素ガス圧では圧力の増加とともに徐々に低下する。水素ガス中で切欠引張強さの低下した試験片の切欠底部破面には、水素による遅れ破壊特有の粒界破壊が認められたのに対し、真空中引張の試験片および水素ガス中でも切欠引張強さの低下のない試験片の破面には粒界破壊が認められなかった。水素ガス中の切欠引張強さの低下は、低荷重のもとで水素によって生じた粒界破壊が起点となって試験片が破断したためである。

シリーズ A の Al 被覆材の切欠引張強さは、真空中で母材と同じで被覆による強度の変化はない。水素雰囲気中での切欠引張強さは、2.67 kPa まで真空中の強度とほぼ同じ、6.67 kPa 以上で低下するが、母材より高い強度を示し、被覆の効果があらわれている。また実験した被覆厚さの範囲では、厚さの影響は認められない。

一方、シリーズ B の Al 被覆材の切欠引張強さは、真空中で約 2500 MPa で、被覆によって母材の強度より低下している。水素雰囲気中での切欠引張強さは、0.29 kPa では真空中の強度と変わらないが、2.67 kPa 以上では母材の強度より低く、被覆によってかえって脆化が助長されている。

シリーズ A 材と B 材との間には、切欠引張強さの相違に加え、引張負荷中の AE にも著しい相違がみられた。シリーズ A 材および母材では破断直前のみに大きな AE が観察されたが、シリーズ B 材では負荷の初期より破断にいたるまで大小多数の AE が真空中および水素ガス中を問わず発生した。Photo.1 は破断面近傍の試験片表面の SEM 写真である。シリーズ A 材の被覆層はシリーズ B 材より密

Photo.1 Specimen surfaces near the fractured site in Al coated specimens. (a) series A, 4 μm Al in 6.67 kPa H_2 ; (b) series B, 5 μm Al in vacuum.

で、クラックは認められない。シリーズ B 材の被覆層には、引張軸と直角方向に多数のクラックが認められ、被覆層の一部が母材より剥離し、飛散している。シリーズ B 材において、負荷初期より多数発生した AE は被覆層のクラックおよび剥離の発生に対応したものである。

シリーズ B 材では、イオンブレーティング中に温度が上昇したため、母材の硬さが変化したと考えられ、また Al と母材との間に金属間化合物のようなろい拡散層が形成されクラックおよび剥離が生じたと考えられる。そこで母材の硬さ変化および X 線マイクロアナライザー (EPMA) により拡散層とその近傍の構成元素の濃度変化を調べ、また X 線回折により拡散層の解析を試みた。まず母材の硬さを調べたところ、シリーズ A 材では Hv 750 で被覆前と同じで変化はなく、イオンブレーティング中の温度は低かったと考えられる。しかし、シリーズ B 材では、Hv 630~700 で、被覆層の厚いものほど硬さが低い傾向を示した。すなわち、イオンブレーティング中に母材は過時効状態になって軟化し、温度は 773 K 以上に上昇したと考えられる。被覆層の厚いものほど硬さが低いのは、高温により長時間保持されたためである。

前述のシリーズB材で真空中の切欠引張強さが低いのは、切欠引張強さと硬さの減少分がほぼ対応することから、被覆層のクラックの生成によって脆化したためではなく、母材の強度が過時効によって低下したためである。また 2.67 kPa 以上の水素ガス中で脆化が助長されている原因として、母材が過時効組織になったことによる脆化⁽⁸⁾も考えられるので、このような過時効組織をもつ母材の水素ガス中の切欠引張強さを調べた。848 K-7.2 ks (575°C-2 h) の時効処理をして硬さが過時効状態で Hv 670 となった試験片の結果を Fig.2 に示す。過時効組織材はピーク時効組織と比較して水素ガス中で脆化感受性が高くない⁽⁹⁾。したがって、シリーズB材が水素ガス中で脆化を助長されたのは、過時効組織になったためではなく、被覆層のクラック生成に起因すると考えられる。その脆化機構については III.3.項で考察する。

2. EPMA による解析

試験片横断面の被覆層と母材との界面近傍を EPMA によって Fe および Al について線分析した結果を Fig.3 に示す。一般にイオンプレーティングによるコーティングでは、母材と被覆層との界面に拡散層が形成されて密着性が向上すると考えられるが、シリーズA材では EPMA で検出できるほどの厚さをもつ拡散層は形成されていない。これに対し、シリーズB材ではほぼ被覆層全体に厚い拡散層が形成されている。被覆層表面では Al のみであるが、内部に入るにしたがって Al は減少し Fe は増加する。さらに内部ではある範囲にわたって Al 約 45%、Fe 約 22% とほぼ一定値を示し、この部分では金属間化合物が形成されていると推定される。界面近傍になると Al は減少し、Fe は増加する。母材中では Al はほとんどなく、Fe は約 58% で、Table 1 に示した化学組成とほぼ一致する。母材側で Fe と Al が急に増加あるいは減少する界面部分は、シリーズA材ではもとの母材表面位置に対応するが、シリーズB材では拡散層の形成によってもとの母材表面位置に対応しない。Fig.3 のシリーズAおよびB材の被覆層の厚さは、イオンプレーティング前後の試験片の質量変化から

ともに約 10 μm と推定されたが、実際には、シリーズB材では Al と母材構成元素が相互に拡散し、10 μm より厚くなっている。

母材と被覆層との密着性を良くする観点から、拡散層は必要であろう。しかし、シリーズB材のように極端に厚い拡散層が形成され、しかもその拡散層がもろくて容易にクラックを生じる場合は、母材を水素ガス環境から遮断する上で好ましくない。本実験のような母材と被覆層の組合せでは、むしろシリーズA材のように EPMA で検出できない程度の薄い拡散層の方が好ましいと考えられる。これによって被覆層も延性を有し、遮断に有効であったと考えられる。

なお、母材構成元素の Ni, Co, Mo および Ti も Fig.3 の Fe と同様な濃度変化を示し、それらの元素の拡散層中濃度は母材の化学組成の 34~40% で、特定元素の優先した拡散は認められなかった。また、シリーズBの 10 μm Al 被覆材 (Fig.3 のシリーズB材と同一試験片) の表面を X線回折した結果、Al のほかに、 Co_2Al_9 、 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ あるいは NiAl_3 と思われる回折線が認められた。Fe-Al 系で認められている Fe_2Al_5 、 $\text{FeAl}^{(10) \sim (12)}$ は本実験では認められなかった。

3. 破面観察

Photo.2 は Al 被覆材の水素ガス中引張試験後の破面を示したものである。シリーズAおよびB材ともに破壊の起点は、図中の矢印で示すように切欠底部の表面近傍にあり、水素脆性破面特有の粒界破壊の様相を呈している。真空中で引張試験した試験片の破面には、このような粒界破壊は認められなかった。不安定破壊のおこった試験片表面近傍のシャリップ部は浅いディンプル、中央部は擬へき開割れを呈した。雰囲気からの侵入水素によってまず起点部が粒界破壊し、それが徐々に進展してある大きさになったところで不安定破壊がおこり、破断したものと考えられる。

シリーズB材では被覆層に厚い拡散層が形成され、この拡散層がもろいために負荷初期より被覆層表面に多数のクラックを生じた。このため水素雰囲気中では被覆層の存在により脆化が著しく助長された。真空中ではこのクラックの存在によって脆化されることはなかったので、水素雰囲気中での脆化助長は単にクラックによる応力集中効果によって直接生じたものではない。一般に金属の変形によって生じるフレッシュな表面^{(13) (14)} および高い引張応力の作用する表面では、環境から金属中への水素侵入は容易になると考えられる。引張試験中に被覆層に生じたクラックはまさにフレッシュな表面であり、またそのクラック先端部では著しい応力集中による高い引張応力が作用する。このようにシリーズB材では、負荷の初期より被覆層のクラック発生によって水素侵入が容易となり、破壊の起点部に多くの水素が集積して低荷重下においても粒界破壊を生じ脆化が助長されたと考えられる。

Fig.3 EPMA line-scanning profiles of cross section of 10 μm Al coated specimens.

Photo.2 Fracture surfaces near notch root of Al coated specimens. Arrows indicate initiation sites of fracture.

(a) and (b); series A, 8 μm Al in 2.67 kPa H_2 , (c) and (d); series B, 7 μm Al in 6.67 kPa H_2 .

IV. 結 言

超強力マルエージ鋼の水素ガス脆化を低減させるために、イオンプレーティングによる Al 被覆について検討した。得られた結果はつぎのようである。

(1) イオンプレーティング時に比較的試験片の温度上昇を抑えた条件で被覆したもの(シリーズA)では、Al と母材との間に EPMA で検出できるほどの厚さをもつ拡散層は形成されず、水素ガス中での切欠引張強さは母材より増加し、被覆によって脆化が低減された。

(2) 一方、イオンプレーティング時に母材が過時効になるほど試験片の温度が上昇する条件で被覆したもの(シリーズB)は、被覆層に Al と母材との厚い拡散層が形成された。この拡散層は Al と母材構成元素との金属間化合物で非常にろく、真空中および水素ガス中で負荷初期から切欠引張試験片の切欠部付近の被覆層に多数のクラックを生じた。このため水素ガス中での切欠引張強さは母材のみの強度より著しく低下し、被覆層の存在はかえって脆化を助長した。真空中ではこのクラックによる切欠引張強さの低下はなかった。

(3) シリーズAおよびB材はともに、水素ガス中引張試験で脆化したものは、母材中切欠底部付近に水素による粒界破壊を生じ、これを起点として破断した。真空中引張試験ではこのような粒界破壊は生じなかった。

本研究を遂行するにあたり、御指導いただいた金属材料技術研究所強力材料研究部長 内山 郁博士ならびに EPMA

実験に協力された同所原子炉材料研究部 荒木 弘氏に感謝の意を表します。

文 献

- (1) 金尾正雄, 河部義邦: 日本金属学会会報, **12**(1973), 309.
- (2) G.A.Dibari: *Plating*, **52**(1965), 1157.
- (3) E.A.Lauchner and R.E.Herfert: *Metal Prog.*, **90**(1966) Sept., 84.
- (4) M.Hagiwara and Y.Kawabe: *Proc. 2nd JIM Int. Symp. on Hydrogen in Metals*, Supplement to Trans. JIM, Vol. 21(1980), p.457.
- (5) J.-P.Fidelle, R.Bernardi, R.Broudeur, C.Roux and M.Rapin: *Hydrogen Embrittlement Testing*, ASTM STP 543, ASM(1974), 221.
- (6) 岡田康孝, 邦武立郎: 鉄と鋼, **67**(1981), 791.
- (7) M.Fukutomi, M.Kitajima, M.Okada and R.Watanabe: *J. Electrochem. Soc.*, **124**(1977), 1420.
- (8) 添野 浩, 田口和夫, 土屋正利: 鉄と鋼, **65**(1979), 665.
- (9) Y.Kawabe, S.Muneki and M.Hagiwara: *Proc. 2nd JIM Int. Symp. on Hydrogen in Metals*, Supplement to Trans. JIM, Vol. 21(1980), p.453.
- (10) 幸田成康, 諸住正太郎, 金井 章: 日本金属学会誌, **26**(1962), 764.
- (11) 西田恵三, 成田敏夫: 日本金属学会誌, **35**(1971), 269.
- (12) 上田徹完, 新家光雄: 日本金属学会誌, **42**(1978), 543.
- (13) E.Fricke, H.-P.Stüwe and G.Vibrans: *Met. Trans.*, **2**(1971), 2697.
- (14) 大西敬三, 千葉隆一, 手代木邦雄, 加賀 寿: 日本金属学会誌, **40**(1976), 650.